







**URETHANE BASED ON ORGANOLEPTICALLY ACTIVE AROMATIC ALCOHOLS**

**Patent number:** WO0194438  
**Publication date:** 2001-12-13  
**Inventor:** ZANDER LARS (DE); GASSENMEIER THOMAS OTTO (DE); GERKE THOMAS (DE); SAUF SILVIA (DE)  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE); ZANDER LARS (DE); GASSENMEIER THOMAS OTTO (DE); GERKE THOMAS (DE); SAUF SILVIA (DE)  
**Classification:**  
- international: C08G18/28; C07C269/02; A61K7/46  
- european: A61K8/87; A61Q5/02; A61Q13/00; A61Q19/00; C07C269/02; C07C271/06; C08G18/28D5C3; C08G18/67B2; C08G18/71D; C08G18/73  
**Application number:** WO2001EP06129 20010530  
**Priority number(s):** DE20001028764 20000609

**Also published as:** DE10028764 (A1)**Cited documents:** US3463753  
 EP0031650  
 EP0816410  
 EP0936256  
 EP0093198**Report a data error here****Abstract of WO0194438**

The invention relates to urethane compounds which release organoleptically active aromatic alcohols; a method for producing said urethane compounds; and the use thereof in cosmetic, glue, paint and plastic compositions, and cleaning product, softener, washing-up and dishwasher detergent compositions.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/94438 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 18/28,**  
**C07C 269/02, A61K 7/46**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/06129**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Mai 2001 (30.05.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
100 28 764.6 9. Juni 2000 (09.06.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN [DE/DE];** Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZANDER, Lars**  
[DE/DE]; Cäcilienstrasse 12, 40597 Düsseldorf (DE).

**GASSENMEIER, Thomas, Otto [DE/DE];** Mannheimer  
Weg 16, 40229 Düsseldorf (DE). **GERKE, Thomas**  
[DE/DE]; Im Melchersfeld 6, 41468 Neuss (DE). **SAUF,**  
Silvia [DE/DE]; Recklinghauserstr. 5, 40472 Düsseldorf  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AU, BG, BR, BY, CA,**  
**CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL,**  
**RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **URETHANE BASED ON ORGANOLEPTICALLY ACTIVE AROMATIC ALCOHOLS**

(54) Bezeichnung: **URETHANE BASIEREND AUF ORGANOLEPTISCH AKTIVEN DUFTALKOHOLEN**

(57) Abstract: The invention relates to urethane compounds which release organoleptically active aromatic alcohols; a method for producing said urethane compounds; and the use thereof in cosmetic, glue, paint and plastic compositions, and cleaning product, softener, washing-up and dishwasher detergent compositions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Urethan-Verbindungen, welche organoleptisch aktive Duftalkohole freisetzen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Urethan-Verbindungen sowie die Verwendung derselben in kosmetischen Zusammensetzungen, Klebstoff-, Lack- und Kunststoffzusammensetzungen, Reinigungsmittel-, Waschmittel-, Weichspüler-, Handspülmittel- und Geschirrspülmittelzusammensetzungen für Spülautomaten.



**WO 01/94438 A1**

Urethane basierend auf organoleptisch aktiven Duftalkoholen

5

Die Erfindung betrifft Urethan-Verbindungen, welche organoleptisch aktive Duftalkohole freisetzen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Urethan-Verbindungen sowie die Verwendung derselben in kosmetischen Zusammensetzungen, Reinigungsmittel-, Waschmittel-, Weichspüler-, Handspülmittel- und Geschirrspülmittelzusammensetzungen für Spülautomaten.

10

Eine grundsätzliche Methode zur Freisetzung von organoleptisch aktiven Substanzen, z. B. aus Waschmitteln, ist diese direkt der Anwendungsformulierung zuzusetzen. Nachteil dieses Verfahrens ist die sofortige Freisetzung des Duftstoffes aus der Formulierung, was zu einem temporären Dufteffekt führt und somit die Lagerfähigkeit der Formulierung stark herabsetzt. Versuche zur Einkapselung solcher Substanzen oder zum Einschuss in Cyclodextrine zeigten sich als wenig erfolgreich oder aufgrund der hohen Rohstoffpreise als unwirtschaftlich. Vorteilhafter erwies sich die Immobilisierung durch chemische Derivatisierung. So lehrt die WO95/04809 die langsame Spaltung von Duftalkoholestern mittels Lipasen, was einen langanhaltenden Duft hervorruft. In WO97/30687 und EP 0816322 erfolgt die Anbindung an Sulfonate, Sulfate und Phosphate, wobei ähnliche Effekte erzielt werden. Weitere Möglichkeiten zur gezielten langsamen Freisetzung von Duftalkoholen sind Betainester, wie in EP 0799885 gezeigt,  $\alpha$ -tertiäre Kohlenstoffester in WO98/07810,  $\beta$ -Ketoester in WO98/07813 oder lineare oder zyklische Acetale.

15

20

25

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Substanzklassen zur gezielten Freisetzung von Duftalkoholen über einen längeren Zeitraum hinweg bereitzustellen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch chemische Anbindung einer Duftalkoholkomponente an ein Isocyanat unter Bildung eines Urethans.

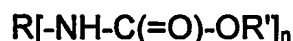
30

Im einzelnen betrifft die Erfindung eine Verbindung erhältlich durch Umsetzung einer wenigstens eine freie Isocyanat-Gruppe enthaltenden organischen Verbindung mit einem Duftalkohol R'OH unter üblichen Bedingungen zur Bildung von Carbamat-Gruppen -NHC(=O)-OR'.

5

Die freie Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di- und Triisocyanaten und Polyurethan-Grundgerüsten.

10 In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung somit eine Verbindung der Formel



15 worin n = 1, 2 oder 3 ist und sich R ableitet von aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Mono-, Di- oder Triisocyanaten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

Die aliphatischen und alicyclischen Isocyanate enthalten vorzugsweise 1 bis 18 und besonders bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Die aromatischen Isocyanate enthalten vorzugsweise wenigstens 5, besonders bevorzugt wenigstens 6 und vorzugsweise höchstens 18 Kohlenstoffatome.

Für n = 1 leitet sich R besonders bevorzugt ab aus Monoisocyanaten der Gruppe 1-Hexanisocyanat, 1-Heptanisocyanat, 1-Octanisocyanat, 1-Nonanisocyanat, 1-Decanisocyanat, 1-Undecanisocyanat, 10-Undecen-1-isocyanat, 1-Dodecanisocyanat, 1-Tridecanisocyanat, 1-Tetradecanisocyanat, 1-Pentadecanisocyanat, 1-Hexadecanisocyanat, 1-Heptadecanisocyanat, 1-Octadecanisocyanat, 9-cis-Octadecen-1-isocyanat, 9-trans-Octadecen-1-isocyanat, 9-cis-Octadecen-1,12-diisocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecadien-1-isocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-isocyanat, 1-Nonadecanisocyanat, 1-Eicosanisocyanat, 9-cis-Eicosen-1-isocyanat, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-isocyanat, 1-Heneicosanisocyanat, 1-Docosanisocyanat, 13-cis-Docosen-1-isocyanat, 13-trans-Docosen-1-isocyanat.

Für  $n = 2$  leitet sich R besonders bevorzugt ab von Diisocyanaten aus der Gruppe bestehend aus Toluylendiisocyanat, Bitoluylendiisocyanat, Dianisidindiisocyanat, Tetramethyendiisocyanat, Hexamethyendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylbenzoldiisocyanat, 1-Chlorobenzol-2,4-diisocyanat, 5 Cyclohexylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethoxydiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 1-Nitrobenzol-2,4-diisocyanat, 1-Alkoxybenzol-2,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Cyclohexylen-1,2-diisocyanat, 3,3'-Dichloro-4,4'-biphenylendiisocyanat, Diphenylendiisocyanat, 2-Chlorotrimethylenendiisocyanat, Butylen-1,2-diisocyanat, Ethylidendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylethandiisocyanat, 10 1,5-Naphthalindiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Für  $n = 3$  leitet sich R besonders bevorzugt ab aus den Triisocyanaten der Gruppe Triphenylmethantriisocyanat, Diphenylmethantriisocyanat, Butan-1,2,2-triisocyanat, 15 Trimethylolpropanolylendiisocyanat trimer, 2,4,4'-Diphenylethertriisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren, das Polyurethan-Grundgerüst R bildenden Polyurethane weisen einen Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan-Grundgerüst, auf. Die Bestimmung des Gehalts von freien Isocyanat-Gruppen in Polyurethanen ist dem Fachmann bekannt. Hierzu kann beispielsweise auf Gerhard W. Becker (Hrsg), Kunststoff-Handbuch, Band 7: "Polyurethane" (hrsg. von Günter Oertel), 3. Auflage, München 1993, verwiesen werden. 20 Die Polyurethane besitzen ferner vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 30.000, vorzugsweise 500 bis 20.000, besonders bevorzugt 500 bis 10.000.

Das Polyurethan-Grundgerüst kann nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren (vgl. Gerhard W. Becker [Hrsg], Kunststoff-Handbuch, Band 7: "Polyurethane" [hrsg. von Günter Oertel], 3. Auflage, München 1993, oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1992, Band 21, "Polyurethane") durch Um- 30

setzung von Polyisocyanaten mit Polyolen gebildet werden. Zu den Polyisocyanaten kann auf die oben genannten Di- und Triisocyanate verwiesen werden.

Das Polyurethan-Grundgerüst kann zusätzlich noch ionische funktionelle Gruppen tragen, wie beispielsweise die (COO<sup>-</sup>)- oder unter Kationenbildung protonierte Amine. Diese ionischen Gruppen können durch Reaktion der Isocyanate mit entsprechenden funktionelle Gruppen tragenden Polyolen hergestellt werden.

Vorzugsweise werden die Polyurethan-Grundgerüste hergestellt durch Reaktion der Polyisocyanate mit Polyolen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, and Neopentylglycol, Pentandiol-1,5, 3-Methylpentandiol-1,5, Bisphenol A, 1,2- oder 1,4-Cyclohexandiol, Caprolactondiol (Reaktionsprodukt aus Caprolacton und Ethylenglycol), hydroxyalkylierte Bisphe-  
nole, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythritol, Hexandiol-1,6, Heptan-  
diol-1,7, Octandiol-1,8, Butandiol-1,4, 2-Methyloctandiol-1,8, Nonandiol-1,9, Decan-  
diol-1,10, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Di-, Tri- und  
Tetrapropylenglykol, Polyethylen- und Polypropylenglykole mit einem mittleren Mo-  
lekulargewicht von 150 bis 15.000, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und Penta-  
erythrit. Die genannten Polyole können ebenfalls sowohl einzeln als auch in beliebiger  
Mischung untereinander eingesetzt werden. Zur Bildung ionischer Gruppen im Poly-  
urethan-Grundgerüst können der Reaktion in geeignetem Umfang Dihydroxy-  
carbonsäuren enthaltend bis zu 24 Kohlenstoffatome oder Diethanolamin, Trietha-  
nolamin oder Dimethylethanolamin zugesetzt werden. Bevorzugte Dihydroxycar-  
bonsäuren sind 2,2-Di(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2,2-  
Tri(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2-Di(hydroxymethyl)propionsäure, 2,2-  
Di(hydroxymethyl)butansäure, 2,2-Di(hydroxymethyl)pentansäure.

Der Rest R' leitet sich ab von einem Duftalkohol R'OH, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol,  
Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristical-  
kohl, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-Hexenol, cis-4-Hexenol,  
3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-

1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyl octan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-Trimethyl-7(8)-nonen-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-  
 5 9-en-1-ol, Benzylalkohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-Methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzylmethanol, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-  
 10 hydroxy-1-methylbenzol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Toluylalkohol, Zimtalkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol,  $\alpha$ -Ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1, 1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanol p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-Methylethyl)cyclohexylmethanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-Trimethyl- $\alpha$ -propyl cyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept]-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-  
 20 ethanol.  
 25

Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten Duftalkoholurethane durch Umsetzung von einer wenigstens eine freie Isocyanat-Gruppe enthaltenden organischen Verbindung mit einem Duftalkohol R'OH unter  
 30 üblichen Bedingungen zur Bildung eines Urethans in Substanz oder Lösung.

Derartige Reaktionen, die Einstellung sowie die Bestimmung von NCO-Gehalten sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt (vgl. Gerhard W. Becker [Hrsg.], Kunststoff-Handbuch, Band 7: "Polyurethane" [hrsg. von Günter Oertel], 3. Auflage, München 1993, Seiten 11 - 21, 76 - 103 oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1992, Band 21, "Polyurethane").

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Isocyanaten oder Polyurethan-Grundgerüsten wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Lacken, Klebstoffen, Kunststoffen, wie Folien, als auch in kosmetischen Zusammensetzungen wie Deodorantien, Shampoos, Cremes, Lotionen, Seifen, Salben, Pudern und Aerosolen, Hand- und Maschinenspülmittelzusammensetzungen sowie Weichspülerzusammensetzungen, Wasch- und Reinigungsmitteln, sowie in Spülmitteln und Weichspülern. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden den genannten Zusammensetzungen in jeweils wirksamen Mengen, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, zugesetzt. Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen sind nach Anwendung Duftfreisetzungszeiträume von bis zu vier Wochen erzielbar. Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

### Beispiele

- 25 1. 154g Geraniol werden in 70g Methylethylketon vorgelegt und 84g HDI (Hexamethyldiisocyanat) innerhalb von 10 Minuten bei 100°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Methylethylketon umkristallisiert.
- 30 2. 154g Citronellol werden in 70g Methylethylketon vorgelegt und 84g HDI innerhalb von 10 Minuten bei 100°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem



der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Methylethylketon umkristallisiert.

- 5 3. 156g Menthol werden in 70g Methylethylketon vorgelegt und 84g HDI innerhalb von 10 Minuten bei 100°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 10 4. 154g Geraniol werden in 100g Methylethylketon vorgelegt und 211g Laurylisocyanat innerhalb von 20 Minuten bei 90°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 15 5. 154g Geraniol werden in 150g Methylethylketon vorgelegt und 295g Stearylisocyanat innerhalb von 20 Minuten bei 90°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 20 6. 154g Geraniol werden in 100g Methylethylketon vorgelegt und 295g Oleylisocyanat innerhalb von 20 Minuten bei 90°C zugetropft. Der Abbruch der Reaktion erfolgt, nachdem der NCO-Gehalt unter einen Wert von 0,1 Gew.-% sinkt. Die Lösungsmittel werden entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 25 7. 600g PEG 12000 werden in 600g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 0,35 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 30 8. 300g PEG 6000 werden in 600g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 0,66 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur

gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

- 5 9. 200g PEG 4000 werden in 600g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 0,97 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 10 10. 5,25g Diethanolamin werden in 50g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 9,52 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 15 11. 7,5g Triethanolamin werden in 150g Methylethylketon vorgelegt und langsam bei 25g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 8,64 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 24g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 20 12. 7g Dimethylolpropansäure werden in 150g Methylethylketon vorgelegt und langsam mit 17g HDI bei 80°C versetzt. Sobald der Isocyanatgehalt auf 8,94 NCO Gew.-% gefallen ist, werden 16g Geraniol hinzugegeben und 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.
- 25

Anwendungs-Beispiele

5 1. Die in Synthese-Beispiel 1 genannte anfangs geruchlose Substanz wird in eine Geschirrspülrezeptur eingearbeitet und in einer handelsüblichen Spülmaschine (Bosch S 712) getestet. Nach dem Spülende wird ein angenehmer Geraniol-Duft festgestellt, der auch noch nach 30 Minuten wahrnehmbar ist.

10 2. Es wurden Shampoo-Formulierungen gemäß der nachfolgenden Tabelle 1 hergestellt:

Haarsträhnen (2g) wurden mit einer wässrigen Tensidlösung vorgereinigt und anschließend gründlich ausgespült.

15

Anschließend wurden je 1g der Rezepturen der Beispiele A und B pro Gramm Haar auf die Haarsträhnen aufgetragen und ebenfalls gründlich ausgespült. Nach einer Trocknung der Haarsträhnen unter klimatisierten Bedingungen wurde olfaktorisch untersucht und beurteilt.

20

Tabelle 1

Inhaltsstoff	Bsp. A Menge [Gew.-%]	Bsp. B Menge [Gew.-%]
Natrium Laurylsulfat	9,0	9,0
Decyl Glucoside	2,0	2,0
Cocoamidopropyl Betain	1,0	1,0
Geraniol-HDI	-	2,0
Wasser	Ad 100	Ad 100

Die mit Geraniol-HDI enthaltenden Formulierung des Beispiels B behandelten  
25 Haare ergaben einen langanhaltenden Dufteindruck.

3. Zur Überprüfung einer möglichen Duftverbesserung von Waschmittelformulierungen durch erfindungsgemäße Duftalkoholcarbamate wurden die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Rezepturen 1 und 2 eingesetzt. Die beiden Rezepturen unterscheiden sich nur in der Verwendung des HDI-Geraniols.

5

Tabelle 1

Zusammensetzung	Rp.1; Menge [Gew.-%]	Rp.2; Menge [Gew.-%]
C9-C13-Alkylbenzolsulfonat	15,50	15,50
Talgfettalkohol mit durchschnittlich 5 EO	0,63	0,63
Natriumperboratmonohydrat	20,00	20,00
C12-C18-Natriumfettseife	0,80	0,80
Polyethylenglykol (4000)	5,00	5,00
Natriumcarbonat	5,36	5,36
C12/18-Fettalkohol + 7 EO	6,30	6,30
Geraniol-HDI	-	5,00
Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und Maleinsäure	2,28	2,28
C12/18-Fettalkylsulfat (92 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfurierte Anteile, 1,50 Gew.-% Wasser)	7,62	7,62
Zeolith A, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz	22,52	22,52
Fettalkohol-C12/14-polyglycosid (78 Gew.-% Aktivsubstanz, 18 Gew.-% Wasserglas Modul 2,4, 5 Gew.-% Wasser)	5,00	5,00
Amorphes Natriumdisilikat	1,60	1,60
Parfümöl	0,45	0,45
Wasser	7,30	2,30

Zur Messung einer möglichen Duftverstärkung wurde folgendes Versuchsdesign eingesetzt:

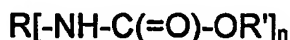
- 5      Waschgut: Frottierhandtücher, Geschirrtücher, vorgewaschen mit parfümfreier Rezeptur, zusätzlich 3,5 kg Füllwäsche;  
Waschmaschine Miele W 918; Waschtemperatur: 60°C  
Einsatz von jeweils 75g Rezeptur 1 bzw. 2.
  
- 10     Ergebnis: Ein Abriechnen der feuchten und trockenen Wäsche durch insgesamt 15 Probanden ergab einen intensiveren und angenehmeren Dufteindruck sowohl an feuchter als auch trockener Testwäsche im Falle einer Verwendung der Rezeptur 2.

Patentansprüche

1. Verbindung erhältlich durch Umsetzung einer wenigstens eine freie Isocyanat-  
 5 Gruppe enthaltenden organischen Verbindung mit einem Duftalkohol R'OH unter  
 üblichen Bedingungen zur Bildung von Carbamat-Gruppen -NHC(=O)-OR'.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Isocy-  
 anat-Gruppen enthaltende organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe  
 10 bestehend aus Mono-, Di- und Triisocyanaten und Polyurethan-Grundgerüsten.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 der Formel



15 worin n = 1, 2 oder 3 ist und sich R ableitet von aliphatischen, alicyclischen oder a-  
 romatischen Mono-, Di- oder Triisocyanaten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mono-, Di-  
 20 und Triisocyanate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Hexanisocy-  
 anat, 1-Heptanisocyanat, 1-Octanisocyanat, 1-Nonanisocyanat, 1-Decanisocyanat,  
 1-Undecanisocyanat, 10-Undecen-1-Isocyanat, 1-Dodecanisocyanat, 1-Tridecaniso-  
 cyanat, 1-Tetradecanisocyanat, 1-Pentadecanisocyanat, 1-Hexadecanisocyanat, 1-  
 Heptadecanisocyanat, 1-Octadecanisocyanat, 9-cis-Octadecen-1-Isocyanat, 9-trans-  
 25 Octadecen-1-Isocyanat, 9-cis-Octadecen-1,12-diisocyanat, all-cis-9,12,15-Octa-  
 decadien-1-Isocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-Isocyanat, 1-Nonadecaniso-  
 cyanat, 1-Eicosanisocyanat, 9-cis-Eicosen-1-Isocyanat, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-  
 Isocyanat, 1-Heneicosanisocyanat, 1-Docosanisocyanat, 13-cis-Docosen-1-Isocy-  
 anat, 13-trans-Docosen-1-Isocyanat, hydriertem MDI (H<sub>12</sub>MDI, eine cycloaliphatische  
 30 Verbindung), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-tri-  
 methylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocya-  
 nato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat = IPDI), Butan-1,4-diisocya-

nat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat, Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-Diisocyanat, Phenylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Xyllylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxyllylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethan-diisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), das technische Isomerengemisch aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylxylol-Diisocyanat.

5. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Grundgerüst 0,1 bis 20 Gew.-% freie Isocyanat-Gruppen enthält.

6. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Grundgerüst ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 30.000 aufweist.

7. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindung eine ionische Gruppe trägt, die ausgewählt ist aus  $\text{-COO}^-$  und unter Kationbildung protonierten Aminen.

8. Verbindung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Duftalkohol  $\text{R'OH}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristicalkohol, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-Hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-Trimethyl-7(8)-

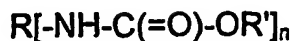
nonen-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylal-  
 kohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-  
 Methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-bu-  
 5 tanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenyl-  
 pentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzylmethanol, 4-(4-Hydro-  
 xyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-hydroxy-1-methylben-  
 zol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Toluylalkohol, Zimt-  
 alkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-  
 naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-Tri-  
 10 methyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol,  $\alpha$ -Ionol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyc-  
 lohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1, 1-Dimethylethyl)-cyclohexanol,  
 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Di-  
 methyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanol, p-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclo-  
 hexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-Methylethyl)-cyclo-hexyl-  
 15 methanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol,  
 2,2,6-Trimethyl- $\alpha$ -propylcyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-  
 methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-  
 Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethylbi-  
 cyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetra-  
 20 hydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-  
 (2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

9. , Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäß irgendeinem der Ansprüche  
 1 bis 8 durch Umsetzung von einer wenigstens eine freie Isocyanat-Gruppe enthal-  
 25 tenden organischen Verbindung mit einem Duftalkohol R'OH unter üblichen Bedin-  
 gungen zur Bildung eines Urethans in Substanz oder Lösung.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Isocya-  
 nat-Gruppen enthaltende organische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe  
 30 bestehend aus Mono-, Di- und Triisocyanaten und Polyurethan-Grundgerüsten.



11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung einer Verbindung der Formel



5

worin  $n = 1, 2$  oder  $3$  ist und sich  $R$  ableitet von aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Mono-, Di- oder Triisocyanaten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mono-, Di- und Triisocyanate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1-Hexanisocyanat, 1-Heptanisocyanat, 1-Octanisocyanat, 1-Nonanisocyanat, 1-Decanisocyanat, 1-Undecanisocyanat, 10-Undecen-1-isocyanat, 1-Dodecanisocyanat, 1-Tridecanisocyanat, 1-Tetradecanisocyanat, 1-Pentadecanisocyanat, 1-Hexadecanisocyanat, 1-Heptadecanisocyanat, 1-Octadecanisocyanat, 9-cis-Octadecen-1-isocyanat, 9-trans-Octadecen-1-isocyanat, 9-cis-Octadecen-1,12-diisocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecadien-1-isocyanat, all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-isocyanat, 1-Nonadecanisocyanat, 1-Eicosanisocyanat, 9-cis-Eicosen-1-isocyanat, 5,8,11,14-Eicosatetraen-1-isocyanat, 1-Heneicosanisocyanat, 1-Docosanisocyanat, 13-cis-Docosen-1-isocyanat, 13-trans-Docosen-1-isocyanat, hydriertem MDI ( $H_{12}$ MDI, eine cycloaliphatische Verbindung), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat = IPDI), Butan-1,4-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat, Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-Diisocyanat, Phenylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethan-diisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isome-

ren des Toluylendiisocyanats (TDI), das technische Isomerengemisch aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylxyloldiisocyanat.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Grundgerüst 0,1 bis 30 Gew.-% freie Isocyanat-Gruppen enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Grundgerüst ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 30.000 aufweist.
15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die freie Isocyanat-Gruppen enthaltende organische Verbindung eine ionische Gruppe trägt, die ausgewählt ist aus  $\text{-COO}^-$  und unter Kationbildung protonierten Aminen.
16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Duftalkohol  $\text{R'OH}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amylalkohol, 2-Hexylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol, Decylalkohol, Undecylalkohol, Laurylalkohol, Myristicalkohol, 3-Methyl-but-2-en-1-ol, 3-Methyl-1-pentanol, cis-3-Hexenol, cis-4-Hexenol, 3,5,5-Trimethylhexanol, 3,4,5,6,6-Pentamethylheptan-2-ol, Citronellol, Geraniol, Oct-1-en-3-ol, 2,5,7-Trimethyloctan-3-ol, 2-cis-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, 6-Ethyl-3-methyl-5-octen-1-ol, 3,7-Dimethyl-oct-3,6-dienol, 3,7-Dimethyloctanol, 7-Methoxy-3,7-dimethyl-octan-2-ol, cis-6-Nonenol, 5-Ethyl-2-nonanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 2,2,8-Trimethyl-7(8)-nonen-3-ol, Nona-2,6-dien-1-ol, 4-Methyl-3-decen-5-ol, 5-Dec-9-en-1-ol, Benzylalkohol, 2-Methyl-undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 2-Methyl-3-phenyl-3-propenol, 2-Phenylpropanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Methyl-5-phenylpentanol, 2-Methyl-4-phenylpentanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 2-(2-Methylphenyl)-ethanol, 4-(1-Methylethyl)benzylmethanol, 4-(4-Hydroxyphenyl)butan-2-on, 2-Phenoxyethanol, 4-(1-Methylethyl)-2-hydroxy-1-methylbenzol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 4-Methylphenol, Anisalkohol, p-Toluylalkohol, Zimtalkohol, Vanillin, Ethylvanillin, Eugenol, Isoeugenol, Thymol, Anethol, Decahydro-2-naphthalenol, Borneol, Cedrenol, Farnesol, Fenchylalkohol, Menthol, 3,7,11-

Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol,  $\alpha$ -lonol, Tetrahydroionol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 3-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-(1, 1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 4-Isopropyl cyclohexanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.3.1]hept-2-en-2-ethanol, 6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-en-methanolp-Menth-8-en-3-ol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenylmethanol, 4-(1-Methylethyl)cyclohexylmethanol, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanol, 2,2,6-Trimethyl- $\alpha$ -propyl cyclohexanpropanol, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl)pent-4-en-2-ol, 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopentyl-3-enyl)but-2-en-1-ol, 4-(5,5,6-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl)cyclohexanol, 2-(2-Methylpropyl)-4-hydroxy-4-methyl-tetrahydropyran, 2-Cyclohexylpropanol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methylcyclohexanol, 1-(2-tert-Butyl-cyclohexyloxy)-2-butanol, 1-(4-Isopropyl-cyclohexyl)-ethanol.

15 17. Verwendung der Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert als geruchsbildender Zusatz zu Zusammensetzungen, die ausgewählt sind aus Lacken, Kunststoffen, Klebstoffen, Kosmetika, Reinigungsmitteln, Waschmitteln, Handspülmitteln, Geschirrspülmitteln für Spülautomaten und Weichspülern.

20 18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, beträgt.

19. Zusammensetzung umfassend die Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

25

20. Kosmetische Zusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.

30

21. Kosmetische Zusammensetzung nach Ansprüchen 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt ist aus Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Pulver, Aerosole, Deodorantien.
- 5 22. Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 10 23. Waschmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 15 24. Handspülmittelzusammensetzung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 20 25. Geschirrspülmittelzusammensetzung für Spülautomaten nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 25 26. Weichspülerzusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer der Verbindungen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 30 27. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 19 umfassend die Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

28. Kunststoffzusammensetzung nach Anspruch 19 umfassend die Verbindung wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

29. Lackzusammensetzung nach Anspruch 19 umfassend die Verbindung wie in  
5 irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08G18/28 C07C269/02 A61K7/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 463 753 A (GONZENBACH CARLOS T ET AL) 26 August 1969 (1969-08-26)  column 1, line 40 -column 2, line 19 page 1, line 35 -page 3, line 5 examples 1-5,10 claims 1-5	1-5, 8-13,16, 19,27
X	EP 0 031 650 A (ICI PLC) 8 July 1981 (1981-07-08) page 4, line 5 -page 5, line 9 examples 2,4  -/--	1-7, 9-15,19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*B\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2001

Date of mailing of the International search report

18/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 816 410 A (TEKTRONIX INC) 7 January 1998 (1998-01-07) column 5, line 2 -column 6, line 11 column 7, line 47 -column 9, line 13 example 4 claims 9,10 ---	1-4,9-12
X	EP 0 936 256 A (TEKTRONIX INC) 18 August 1999 (1999-08-18)  page 4, line 58 -page 6, line 24 page 8, line 38 -page 9, line 15 examples 5-25 claims 1-6 ---	1-5, 8-13,16, 19
A	EP 0 093 198 A (OECE IND CHIMICHE SPA) 9 November 1983 (1983-11-09) page 2, line 22 -page 3, line 5 claims 1-3 -----	1-27

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3463753	A	26-08-1969	FR 1516602 A GB 1111178 A	19-06-1968 24-04-1968
EP 0031650	A	08-07-1981	DE 3069385 D1 EP 0031650 A1 JP 1611422 C JP 2038583 B JP 56092856 A	08-11-1984 08-07-1981 30-07-1991 31-08-1990 27-07-1981
EP 0816410	A	07-01-1998	US 5827918 A US 5750604 A US 5780528 A US 5830942 A US 5782966 A US 5783658 A EP 0816445 A1 EP 0816446 A1 EP 0816410 A1 EP 0816447 A1 EP 0816448 A1 EP 0816449 A1 JP 3066387 B2 JP 10101980 A US 6022909 A JP 3079470 B2 JP 10101979 A US 5919839 A JP 10072549 A JP 3066388 B2 JP 10101981 A US 5994453 A US 6180692 B1 US 6018005 A US 6028138 A US 6057399 A US 6048925 A US 6235094 B1 US 2001008109 A1 JP 10067843 A JP 3079469 B2 JP 10072563 A	27-10-1998 12-05-1998 14-07-1998 03-11-1998 21-07-1998 21-07-1998 07-01-1998 07-01-1998 07-01-1998 07-01-1998 07-01-1998 07-01-1998 17-07-2000 21-04-1998 08-02-2000 21-08-2000 21-04-1998 06-07-1999 17-03-1998 17-07-2000 21-04-1998 30-11-1999 30-01-2001 25-01-2000 22-02-2000 02-05-2000 11-04-2000 22-05-2001 19-07-2001 10-03-1998 21-08-2000 17-03-1998
EP 0936256	A	18-08-1999	US 6018005 A EP 0936256 A1 JP 11286639 A	25-01-2000 18-08-1999 19-10-1999
EP 0093198	A	09-11-1983	IT 1159271 B AT 19643 T DE 3271065 D1 EP 0093198 A1	25-02-1987 15-05-1986 12-06-1986 09-11-1983